

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання лабораторної роботи
«Хромування»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»
денної та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 24.05.2018 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2019

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи “Хромування” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” денної та заочної форм навчання / Уклад. С. А. Лещенко, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. – Харків: НТУ “ХП”, 2019.– 30 с.

Укладачі С. А. Лещенко, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»
 В. М. Артеменко, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»
 С. Г. Дерібо, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»

Рецензент Б. І. Байрачний, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХП»

Кафедра технічної електрохімії

ВСТУП

Головними перевагами хромових покриттів, одержаних електрохімічним способом, є висока хімічна стійкість, опір механічному зносу, жаростійкість, висока відбивна здатність, твердість до 1000 одиниць за Брінеллем. Хромові покриття мають сріблястий колір з холодним (синюватим) відтінком. Дзеркально блискучі хромові покриття дещо поступаються сріблу за відбивною здатністю, але на відміну від срібла не тьмяніють з часом.

Як відомо, хром є досить електронегативним металом, однак завдяки здатності до пасивації він набуває властивостей благородних металів. Незважаючи на високу хімічну стійкість, хром не забезпечує надійного захисту сталі від корозії, оскільки захищає сталь лише механічно. Тому замість безпосереднього хромування сталевих деталей використовують багатошарові захисно-декоративні покриття Ni–Cr, Cu–Ni–Cr, Ni–Cu–Ni–Cr. При цьому товщина шару хрому становить близько 0,5–1,5 мкм.

Хромові покриття є одними з найбільш універсальних щодо областей їх застосування. Окрім захисно-декоративних цілей, вони використовуються для надання поверхні виробів підвищеної твердості та зносостійкості, покращення антифрикційних властивостей, захисту від корозійного руйнування, відновлення зношених деталей та ін.

Одержати хромові покриття можливо майже на всіх металах. Однак осадження покриттів хромом значної товщини потребує певних технологічних заходів для забезпечення міцної адгезії покриття з основою.

Мета роботи – ознайомлення з особливостями підготовки мідних та сталевих деталей перед хромуванням та нанесення хромових покриттів зі стандартного та тетрахроматного електролітів; розрахунок виходу за струмом та швидкості осадження хромових покриттів; визначення характеру залежності виходу за струмом від катодної густини струму, аналіз її впливу на розсіювальну здатність електроліту.

1 ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

1.1 Загальні відомості

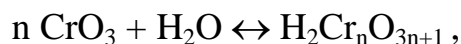
Хром – метал сріблясто-білого кольору з блакитним (холодним) відтінком, має високу твердість, зносостійкість, високу температуру плавлення ($t_{\text{пл}} = 1890\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Атомна маса хрому 52,01, валентність 2, 3 та 6. Густина хрому 6,9–7,2 кг·дм⁻³. Електрохімічний еквівалент хрому при розрахунку на шестивалентний становить 0,3235 г·(А·год)⁻¹.

Стандартний потенціал хрому ($E_0 = -0,744\text{ В}$) свідчить про його активність, але внаслідок утворення в атмосферних умовах на поверхні хрому тонкої міцної оксидної плівки стаціонарний потенціал хрому суттєво зсувається в електропозитивний бік і сягає значення +0,2 В.

Хром стійкий в атмосфері, яка містить вологу, сірководень та сірчистий газ, в розчинах сульфатної, нітратної, фосфорної, органічних кислот та в лужних розчинах.

Найчастіше хромові покриття осаджують з електролітів на основі сполук Cr(VI), основним компонентом електролітів є хромовий ангідрид (CrO₃), при розчиненні якого у воді утворюється суміш поліхромових кислот. Поліхромові кислоти можна представити як сполуки кількох молекул хромового ангідриду з водою:



або як полікислоти, в яких атоми кисню замінені аніонами відповідних кислот (рис.1).

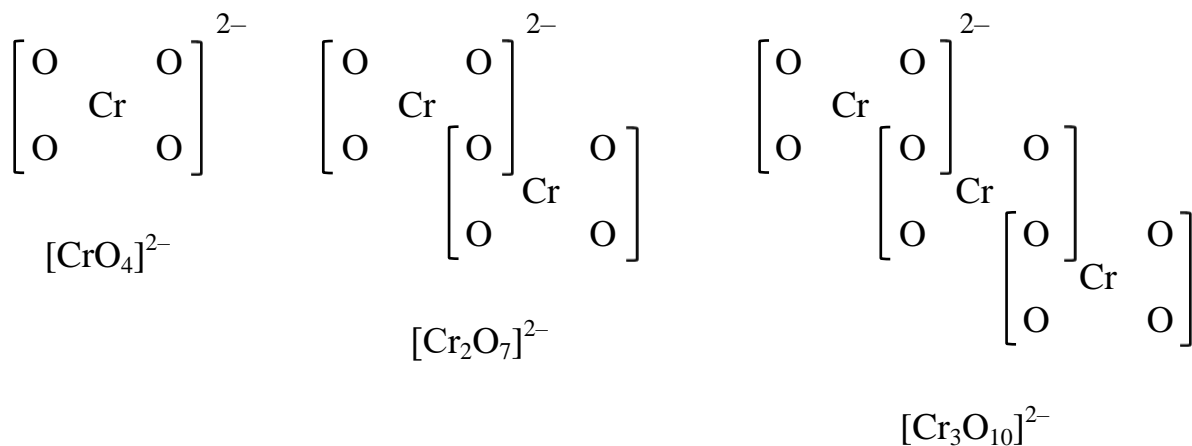


Рисунок 1 – Утворення поліхромових кислот

У розведеному розчині утворюється переважно $[\text{CrO}_4]^{2-}$, при середній концентрації – $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, при подальшому збільшенні концентрації – $[\text{Cr}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ і навіть $[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]^{2-}$. Для більшості електролітів хромування характерна переважна присутність аніонів $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$.

Якщо розчин містить тільки хромовий ангідрид, то отримати з нього хромове покриття неможливо. Це пов'язано з високими окиснювальними властивостями хромових кислот, внаслідок чого на поверхні катода утворюється щільна оксидна плівка, яка перешкоджає розряду іонів хрому, тому на катоді відбувається тільки реакція відновлення водню (рис.2, крива 1). Хромове покриття можна отримати тільки при додаванні до електроліту невеликої кількості аніонів SO_4^{2-} , F^- або SiF_6^{2-} . Присутність сторонніх іонів змінює характер катодного процесу й сприяє осадженню хромового покриття (рис.2, крива 2).

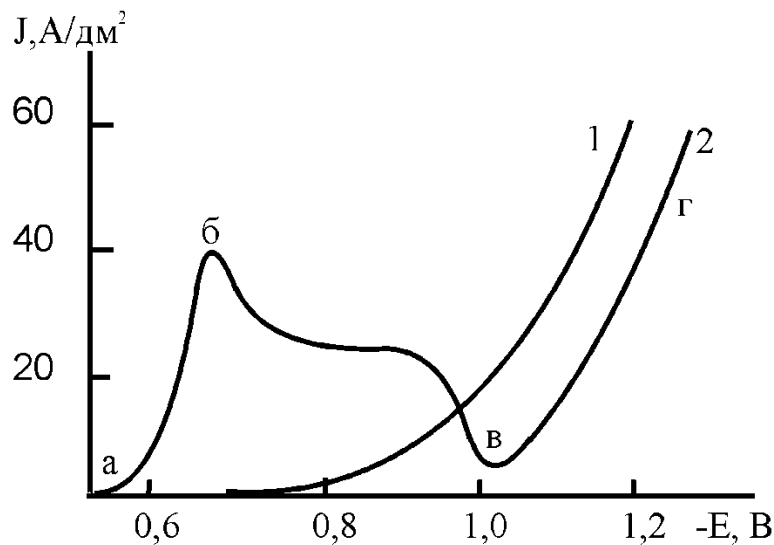
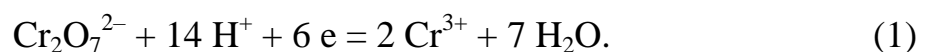
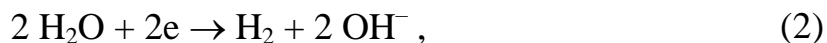


Рисунок 2 – Катодні поляризаційні криві, одержані у розчинах хромового ангідриду: 1 – без іонів-активаторів; 2 – у присутності сульфатної кислоти в співвідношенні $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 100 : 1$

Вплив сторонніх аніонів пояснюється їх активуючою дією на вкриту пасивною плівкою поверхню катода. Припускають, що сторонні іони адсорбуються на поверхні катода, утворюють розчинні комплекси з металом оксидної плівки і таким чином звільняють поверхню від плівки. Існує також думка, що при додаванні сторонніх аніонів утворюються змішані комплекси (наприклад, хроматно-сульфатні), які відновлюються з меншими ускладненнями в порівнянні з хроматними. В області $a-b$ поляризаційної кривої (рис.2, крива 2) спостерігається різке зростання швидкості процесу, яке відповідає реакції відновлення шестивалентного хрому до тривалентного.

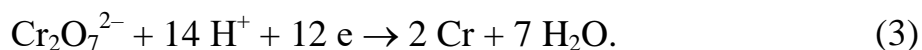


Паралельно відбувається виділення водню



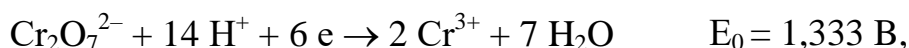
яке супроводжується накопиченням іонів OH^- в прикатодному шарі.

Це призводить до утворення $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який у вигляді фазової плівки вкриває поверхню катода. Внаслідок цього швидкість катодної реакції зменшується (*рис.2, крива 2, область б–в*). По мірі ущільнення плівки катодний потенціал зсувається в електронегативний бік до таких значень, за яких стає можливим відновлення $\text{Cr}(\text{VI})$ до металевого хрому (*рис.2, крива 2, область в–г*):



Таким чином, в області потенціалів, які відповідають осадженню металевого хрому на катоді одночасно перебігають електродні реакції (1), (2) та (3).

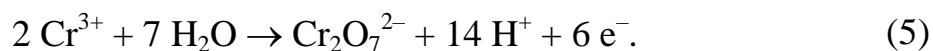
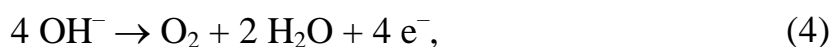
Стандартні потенціали реакцій (1), (2) та (3), що відбуваються на катоді, наведені нижче:



Аноди при хромуванні застосовують нерозчинні. Хромові аноди не можна використовувати, оскільки вони будуть розчинятися з високим виходом за струмом з утворенням тривалентних іонів, що у великій кількості є шкідливою домішкою.

Найбільш поширеними є нерозчинні свинцеві аноди, а також аноди зі свинцю з додаванням олова та/або сурми (найчастіше 6–7 %), що відзначаються високою хімічною стійкістю. В результаті анодної реакції утворюється електропровідна плівка PbO_2 , що підвищує стійкість аноду.

На аноді відбувається виділення кисню та окиснювання тривалентного хрому до шестивалентного:



З метою запобігання накопичення іонів Cr^{3+} рекомендується, щоб площа поверхні анода (S_a) перевищувала площу поверхні катода (S_k) у 1,5...2 рази:

$$S_a : S_k = (1,5...2) : 1.$$

В залежності від умов електролізу отримують три типи хромових покриттів:

- *матові*, які мають низькі фізико-механічні властивості та практично не використовуються;
- *блискучі*, що відрізняються високими значеннями твердості й зносостійкості;
- *молочні осад*и, найменш пористі та найбільш пластичні.

За функціональним призначенням хромові покриття розподіляють на *захисно-декоративні, корозійностійкі, зносостійкі та антифрикційні*.

Захисно-декоративні покриття можуть бути:

- *блискучими* (їх наносять на підшар міді або нікелю; вони мають товщину 0,5–1,5 мкм);
- *матово-блискучими* (ці покриття часто отримують, надаючи відповідної шорсткості поверхні основного металу; використовують для обробки інструменту, оптичної апаратури та ін.);
- *чорними або кольоровими* (наносять з електролітів спеціального складу; чорні покриття використовують при виготовленні оптичних приладів, медичного інструменту та ін.).

Корозійностійкі покриття бувають:

- *одношаровими* (молочні, безпористі, товщиною від 20 мкм і більше);
- *двошаровими* (поєднують високу захисну здатність та зносостійкість; мають перший шар молочного хрому 50–70 % від загальної товщини й другий шар блискучого хрому, що має високу твердість й зносостійкість).

Зносостійкі та антифрикційні покриття можуть бути:

- *щільними* (використовують для підвищення зносостойкості та для відновлення деталей, що були в експлуатації);
- *пористими* (мають високі антифрикційні властивості й зносостійкість, використовують для нанесення на гільзи циліндрів двигунів внутрішнього згоряння, поршневі кільця й деякі інші деталі; завдяки пористості ці покриття здатні утримувати на своїй поверхні змащувальні мастила в умовах впливу високих робочих температур).

1.2 Підготовка поверхні перед хромуванням

Механічна обробка перед хромуванням здійснюється з метою надання поверхні необхідної шорсткості. Це має особливе значення у зв'язку з тим, що при осадженні шару хрому товщиною 80–100 мкм шорсткість збільшується у 1,5–2 рази. Збільшення початкової шорсткості поверхні при товщині шару 200 мкм зменшує твердість покриття на 10 % та підвищує його пористість в декілька разів.

Перед осадженням хромових покриттів на сталь здійснюють *анодну активацію* при густині струму $25\text{--}40\text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ в робочій ванні, в якій після зміни полярності здійснюється процес хромування. Активація проводиться при тій же температурі, при якій відбуватиметься процес хромування. Перед активацією деталі витримують в електроліті без струму для прогріву. Тривалість прогріву залежить від маси окремої деталі й становить від 20 с до 1,5 хв.

Тривалість анодної активації залежить від матеріалу основи і, в деякій мірі, від товщини покриття, що наноситься.

Після активації сталевих деталей хромування, як правило, починається з “поштовху струму”: перші 1–2 хв. густина струму повинна у 2–3 рази перевищувати рекомендовану. Потім густину струму зменшують впродовж 1–1,5 хв. до рекомендованого значення. Поштовх струму обов’язковий при хромуванні високолегованих та корозійностійких сталей.

При осадженні хрому на деталі з *міді*, мідних сплавів або деталі, які мають мідне покриття, анодну активацію не здійснюють, оскільки мідь та мідні сплави активно розчиняються в електроліті хромування. Щоб виключити підтравлювання й забезпечити тривке зчеплення хромового покриття з основним металом, деталі завантажують в електроліт під струмом.

1.3 Особливості електрохімічного осадження хрому

Електролітичне хромування має ряд особливостей, що відрізняють його від інших гальваностегічних процесів:

- основним компонентом електролітів є хромовий ангідрид, який при розчиненні у воді утворює хромову кислоту;
- в електроліті обов’язково повинні бути присутніми сторонні аніони (SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-}), концентрація яких визначається оптимальним співвідношенням до концентрації хромового ангідриду;
- мінімальна катодна густина струму, при якій відбувається відновлення металевого хрому, в десятки та сотні разів перевищує густину струму в процесах електрохімічного осадження інших металів;
- температура та густина струму більш суттєво, ніж в інших процесах, впливають на катодний вихід металу за струмом, на структуру та властивості одержаних покриттів;

– при підвищенні температури катодний вихід хрому за струмом суттєво зменшується (на відміну від більшості інших процесів осадження металів);

– процес хромування мало чутливий до присутності іонів інших металів в електроліті;

– найбільш відомі електроліти хромування мають низьку розсіювальну здатність (рівномірність розподілу покриття по поверхні виробів) та криючу здатність (на деяких ділянках деталей може бути зовсім відсутнє покриття хромом);

– низький катодний вихід за струмом хрому є причиною низької продуктивності (швидкості осадження);

– висока катодна густина струму спричиняє підвищене падіння напруги в електроліті (а значить і на ванні в цілому), внаслідок чого:

– можливий розігрів електроліту під час електролізу, у зв'язку з чим слід передбачити заходи для охолодження електроліту;

– необхідне використання більш потужних випрямлячів та шинопроводів більшого перерізу;

1.4 Електроліти хромування

Стандартний електроліт хромування містить два компоненти: хромовий ангідрид та сульфатну кислоту при масовому співвідношенні між ними 100 : 1. При такому співвідношенні досягається найбільш високий вихід за струмом, а також краща покривна здатність. Зазвичай вміст хромового ангідриду в електроліті складає $150\text{--}300\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, при цьому електроліт з вмістом хромового ангідриду $150\text{--}175\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ вважається розбавленим, $220\text{--}250\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ – стандартним, $275\text{--}300\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ – концентрованим.

З розбавленого електроліту хромування одержують найтвердіші хромові покриття при найбільшому виході за струмом (16–18 %), з

відносно високою розсіювальною здатністю. Недоліками розбавленого електроліту є швидка зміна співвідношення концентрацій $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ в процесі експлуатації, а також висока шорсткість покриття при осадження осадів значної товщини.

Хромові покриття з концентрованого електроліту є найменш твердими, вони осаджуються з найменшим виходом за струмом (8–10 %) та найменшою розсіювальною здатністю. Перевагами концентрованого електроліту є стабільність складу та широкий робочий інтервал одержання блискучих покриттів.

Вихід за струмом катодних реакцій залежить від багатьох факторів, в тому числі від співвідношення концентрації сульфатної кислоти до концентрації хромового ангідриду в електроліті (рис.3).

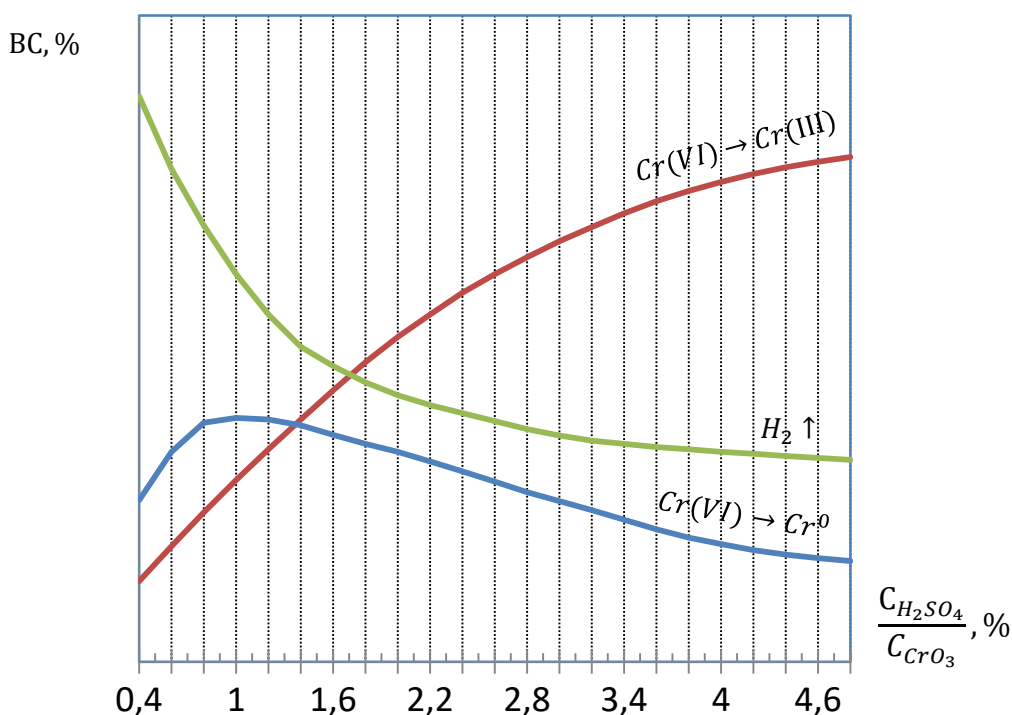


Рис.3 – Характер залежності виходу за струмом катодних реакцій від співвідношення концентрації сульфатної кислоти до концентрації хромового ангідриду

Присутність в електроліті тривалентного хрому в кількості 2–4 г·дм⁻³

незначно зменшує вихід за струмом. Подальше зростання концентрації тривалентного хрому та заліза (сумарно до $20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$) на вихід за струмом не впливає. Сумарний вміст тривалентного хрому й заліза в електроліті понад $10\text{--}12 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ обумовлює зростання його питомого опору. В присутності тривалентного хрому відновлення металевого хрому починається при нижчій густині струму.

Стандартний електроліт хромування характеризується низькою розсіювальною здатністю у порівнянні з електролітами для осадження інших металів. Це пояснюється двома причинами:

- 1) малою залежністю поляризації від густини струму;
- 2) збільшенням виходу за струмом при зростанні його густини.

Розсіювальна здатність зростає:

- при збільшенні густини струму;
- при зменшенні температури;
- при зменшенні концентрації хромового ангідриду;
- при збільшенні концентрації Cr(III) та заліза (в межах до $9 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$).

Найбільша розсіювальна здатність стандартного електроліту хромування спостерігається при співвідношенні концентрацій $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4 = 100 / 1$.

Найчастіше хромові покриття осаджують з електроліту такого складу ($\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$):

<i>Хромовий ангідрид (CrO_3)</i>	<i>125–250</i>
<i>Кислота сульфатна (H_2SO_4)</i>	<i>1,2–2,5</i>

Режим 1 (осадження блискучих зносостійких покриттів):

<i>температура, $^{\circ}\text{C}$</i>	<i>45–60,</i>
<i>катодна густина струму, $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$</i>	<i>45–60.</i>

Режим 2 (осадження молочного хрому):

температура, °C 68–72,

катодна густина струму, $A \cdot dm^{-2}$ 15–35.

В процесі хромування використовують тільки нерозчинні аноди, оскільки при анодному розчиненні хромових анодів відбувалося б утворення тривалентного, а не шестивалентного хрому.

Найбільш придатним матеріалом для виготовлення анодів є свинець. Одночасно на поверхні аноду йде розряд іонів гідроксилу і виділення кисню. В процесі електролізу на поверхні анодів утворюється темно-коричнева плівка PbO_2 , яка має відносно високу електропровідність, є каталізатором окислення тривалентного хрому до шестивалентного, завдяки чому позитивно впливає на роботу анодів.

Однак, на свинцевих анодах (особливо при тривалому перебуванні в електроліті без струму) може утворюватись жовтий шар хромату свинцю, що має значний електричний опір та призводить до підвищення витрат електроенергії. Цей шар періодично видаляють крацюванням з попередньою обробкою анодів в розчині, що містить $100 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ їдкого натру та $100 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ карбонату натрію. Лужну обробку, що розпушує шар хромату свинцю, здійснюють при температурі 70–80 °C і анодній густині струму 10–30 $A \cdot \text{дм}^{-2}$. Замість лужної обробки можливе хімічне травлення в 5%-му розчині хлоридної кислоти.

Для запобігання утворенню хромату свинцю на поверхні свинцевих анодів при тривалій перерві електролізу, аноди рекомендують витягати з електроліту й занурювати у воду.

Найбільш розповсюдженими є аноди, виготовлені зі сплаву свинцю з 6–8 % сурми або з 6–8 % олова. Такі аноди є більш хімічно стійкими та більш тривкими, ніж аноди з чистого свинцю. Рекомендується також

використовувати аноди, які містять водночас сурму і олово в кількості, зазначеній вище, а також аноди, що містять, окрім сурми та олова, ще 2% срібла.

Приготування електроліту. Електроліт хромування бажано готувати на дистильованій воді. Застосування водопровідної води допускається при безумовній відсутності механічних забруднень, слідів органічних сполук, хлорид-іонів та нітрат-іонів. У ванні, заповненій на 2/3 об'єму, при 60–70 °С розчиняють хромовий ангідрид, дотримуючись заходів безпеки, оскільки пил хромового ангідриду надзвичайно токсичний. Після цього ванну доливають до встановленого рівня і перемішують. Хромовий ангідрид добре розчиняється у воді, при цьому утворюється суміш поліхромових кислот, яка має високу електричну провідність. Перед додаванням сульфатної кислоти проводять аналіз на вміст іонів SO_4^{2-} , бо хромовий ангідрид завжди містить деяку кількість сульфатів. Після додавання сульфатної кислоти електроліт перемішують і здійснюють його проробку для накопичення сполук тривалентного хрому (1–2 % від кількості CrO_3). Проробку здійснюють при 45–50 °С і співвідношенні між площами поверхні залізних катодів і свинцевих анодів від 4 : 1 до 6 : 1. В результаті проробки забарвлення електроліту змінюється з темно-червоного в темно-коричневе.

Тетрахроматний електроліт призначений винятково для отримання захисно-декоративних покриттів. Він характеризується відносно високою розсіювальною здатністю. Вихід хрому за струмом може досягати 30 %. Основна перевага електроліту – можливість хромування при кімнатній температурі (18–25 °С). Осади одержують сірого кольору, однак, завдяки високій пластичності, вони поліруються до дзеркального блиску, характерного для звичайних хромових покриттів. Найбільш легко піддаються поліруванню покриття товщиною до 10 мкм.

Хромові покриття, одержані з тетрахроматного електроліту,

практично безпористі. Їх рекомендують застосовувати замість тришарових (мідь–нікель–хромових) захисно-декоративних покриттів. Товщина одношарового блискучого покриття, одержаного з тетрахроматного електроліту, повинна бути не меншою 20 мкм.

Висока розсіювальна здатність тетрахроматного електроліту сприяє його успішному застосуванню для покриття прес-форм, призначених для виготовлення деталей з пластичних мас.

Хромові покриття товщиною 5–10 мкм, одержані з тетрахроматного електроліту, рекомендовано застосовувати для місцевого захисту поверхні сталевих деталей під час газової цементації або нітроцементації.

Рекомендований склад тетрахроматного електроліту, г·дм⁻³:

<i>Хромовий ангідрид</i>	<i>350–400</i>
<i>Їдкий натр</i>	<i>40–60</i>
<i>Сульфатна кислота</i>	<i>2,5–2,7</i>

Режим електролізу:

<i>Катодна густина струму, А·дм⁻²</i>	<i>10–60</i>
<i>Температура, °С</i>	<i>15–24</i>

Електроліт повинен містити також тривалентний хром у кількості 10–15 г·дм⁻³ (в перерахунку на Cr₂O₃). В деяких випадках рекомендують додавати в електроліт 0,5–10 г·дм⁻³ вольфраматів або солей магнію, які покращують здатність покриттів до полірування. Найлегше поліруються на звичайних повстяних кругах покриття, осаджені при катодній густині струму 15–25 А·дм⁻².

Для хромування в тетрахроматному електроліті використовують ванни, виготовлені з низьковуглецевих сталей. Не дозволяється

експлуатація тетрахроматного електроліту в ваннах, футерованих свинцем, бо свинець в них кородує. Для анодів використовують сплав свинця з сурмою. Надзвичайно важливо здійснювати контроль за роботою джерела струму. Нестабільність роботи випрямляча є головною причиною одержання неякісних покриттів.

Приготування тетрахроматного електроліту.

Спочатку у воді розчиняють хромовий ангідрид. Після цього в розчин вводять їдкий натр, заздалегідь розчинений у невеликій кількості води. Їдкий натр необхідно вводити невеликими порціями при інтенсивному охолодженні ванни, тому що при додаванні концентрованого розчину їдкого натру електроліт сильно розігрівається. Після повного охолодження в електроліт додають розраховану кількість сульфатної кислоти. Необхідна кількість тривалентного хрому утворюється в електроліті при додаванні в нього $1\text{--}2\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ цукру чи глюкози або введенням пероксиду водню.

1.5 Технологічні особливості хромування

Ізоляція місць, що не підлягають нанесенню покриття, здійснюється з метою економії електроенергії та матеріалів. Ізоляція необхідна ще й тому, що на ділянках поверхні, де густина струму низька, недостатня для виділення хрому, відбувається більше наводнювання, ніж на ділянках, де здійснюється хромування.

З метою запобігання надмірного виносу електроліту з бульбашками газів, що виділяються, використовують препарат “хромін”, введення якого в кількості $2\text{--}3\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ зменшує поверхневий натяг електроліту. Однак цей препарат рекомендовано використовувати тільки при захисно-декоративному хромуванні, бо присутність в електроліті “хроміну” виявляє несприятливий вплив на властивості товстих покриттів (підвищення внутрішніх напружень, зменшення зносостійкості та ін.).

Ефективний засіб зменшення виносу електроліту – застосування спеціальних поплавців, що екранують його поверхню. Для виготовлення поплавців використовують шарики або циліндри з поліетилену, полістиролу, пінопласту та інших полімерних матеріалів. Бульбашки газів, що проходять між поплавцями, затримуються на їхній поверхні, частково лопаються, що й зменшує винос електроліту. При застосуванні поплавців винос електроліту зменшується в 1,5–2 рази, випаровування – у 2,5–3 рази. Присутність поплавців на поверхні електроліту прискорює його нагрівання і стабілізує температурний режим хромування.

Для підтримання постійного рівня електроліту здійснюють періодичне додавання розчину з ванн уловлювання електроліту. Це ванна з непроточною водою, в якій деталі завантажують для первинного промивання відразу після виймання з ванни хромування. Доведення рівня електроліту до норми проводять до початку або після закінчення робочої зміни.

Електроліт хромування не рідше одного разу на місяць слід зливати в допоміжну ємність для вилучення осаду, що накопичується на дні ванни, і очистки ванни. З цією метою проводять також періодичне фільтрування розчину з застосуванням кислотостійких фільтрувальних матеріалів. По закінченню робочої зміни рекомендується за допомогою магніту або спеціальних пристроїв витягти з ванни деталі, підвіски або інші металеві предмети, що випадково впали, для запобігання небажаному накопиченню в розчині іонів металів.

1.6 Проблеми при хромуванні та їх причини

Таблиця 1 – Дефекти покриття, їх причини та способи усунення

Проблеми, дефекти покриття	Причини виникнення та способи усунення
1	2
Відшаровування покриття	<ul style="list-style-type: none">– Незадовільна механічна обробка, зокрема при шліфуванні– Незадовільне знежирення або активування– Завантаження у ванну хромування холодних деталей під струмом– Високі внутрішні напруження в покритті, викликані потраплянням в електроліт забруднень– Перерва струму в процесі хромування
Часткове покриття поверхні деталей	<ul style="list-style-type: none">– Відсутність “поштовху струму” на початку процесу хромування– Незадовільне знежирення або активування– Низька густина струму на окремих ділянках поверхні через неправильну установку екранів, невдале розташування анодів або взаємне екранування сусідніх деталей– Утворення газових мішків внаслідок неправильної завіски деталей або невдалу конструкцію підвісного пристосування

Продовження таблиці 1

1	2
Нарости, пригара на виступаючих ділянках і краях	<ul style="list-style-type: none"> – Близьке розташування анодів до деталі – Відсутність екранування або неправильне екранування – Надмірно висока густина струму для даної температури
Надмірна напруга на штангах ванни	<ul style="list-style-type: none"> – Утворення щільної плівки на поверхні анодів – Надмірно високий вміст в електроліті тривалентного хрому і заліза – Поганий контакт зі штангою підвіски або анода
Сіре покриття, що має на своїй поверхні дрібні чорні крапки	<ul style="list-style-type: none"> – Низька концентрація сульфатної кислоти в електроліті
Низька криюча здатність електроліту, сірі покриття	<ul style="list-style-type: none"> – Висока концентрація сульфатної кислоти в електроліті – Забруднення електроліту азотною кислотою
Сіре покриття на нижній частині деталей	<ul style="list-style-type: none"> – Мала відстань між нижньою частиною деталі і дном ванни – Довжина анодів значно менша, ніж довжини деталі
Відсутність покриття навколо отворів	<ul style="list-style-type: none"> – Отвори повинні бути закриті спеціально виготовленими пробками або свинцем
Темні осади, припинення осадження хрому, розчинення свинцевого футерування	<ul style="list-style-type: none"> – Присутність в електроліті азотної кислоти

Закінчення таблиці 1

1	2
Швидке накопичення тривалентного хрому в електроліті	– Надмірно висока анодна густина струму в порівнянні з катодною (через неправильне співвідношення площі поверхні катодів та анодів)
Надмірне утворення дендритів на поверхні товстих хромових покриттів	<ul style="list-style-type: none"> – Низька температура електролізу при даній густині струму – Відсутність тривалентного хрому в електроліті при вмісті сульфатної кислоти на гранично високому рівні
Поява рисок та інших дефектів поверхні на пористому хромовому покритті в процесі експлуатації	<ul style="list-style-type: none"> – Порушено температурний режим хромування – Для виявлення пор застосована недостатня інтенсивність анодного травлення
Незадовільний осад хрому на верхній частині деталі	– Мала відстань від верхнього краю деталі до рівня електроліту
Низька швидкість осадження хрому в порівнянні з розрахунковою	<ul style="list-style-type: none"> – Помилка при розрахунку площі поверхні деталі – Поганий контакт підвіски зі штангою або деталі з підвіскою – Надмірно масивні екрани – Занадто високий вміст хромового ангідриду – Наявність в електроліті хлоридної або азотної кислоти – Надмірно висока температура при заданій густині струму

1.7 Видалення неякісних хромових покриттів

Неякісні хромові покриття вилучають хімічним або електрохімічним методом.

При хімічному методі покриття розчиняють в 5–20 % розчині хлоридної кислоти при 20–70 °С. Найчастіше цей метод застосовують для вилучення покриттів з міді, латуні, нікелю. При вилученні хрому зі сталі в хлоридну кислоту необхідно вводити інгібітори, щоб запобігти можливому розтравленню та наводнюванню основи. Швидкість розчинення хрому в розчині хлоридної кислоти в залежності від її концентрації і температури становить 100–200 мкм за годину.

Після вилучення хрому зі сталевих деталей необхідно здійснити зневоднювання впродовж 2–2,5 год. при 200–250 °С.

Електрохімічний метод більш безпечний у порівнянні з хімічним. Він особливо ефективний при знятті товстих хромових покриттів зі сталевих деталей. Розчин для зняття покриттів містить 100–150 г·дм⁻³ їдкого натру або їдкого калію. Обробку ведуть на аноді, використовуючи як катоди сталеві пластини, при температурі 20–35 °С, анодній густині струму 5–20 А·дм⁻². Небезпечною є присутність в розчині хлоридів, здатних призвести до розтравлення сталі.

При вилученні хрому з нікелевої або нікельованої основи концентрація лугу повинна складати 40–50 г·дм⁻³, температура розчину 18–20 °С.

Для зняття покриттів з цинкового литва рекомендовано використовувати розчин з 30 г·дм⁻³ сульфід натрію та 20 г·дм⁻³ їдкого натру. Температура розчину 20–25 °С, анодна густина струму 2–3 А·дм⁻².

Зняття хрому зі сталевих деталей може здійснюватися також анодним травленням при 15–20 А·дм⁻² у відпрацьованому електроліті хромування.

Запитання для самоконтролю:

1. З якою метою осаджують хромові покриття на сталеві деталі?
2. Чому при хромуванні не використовують розчинні аноди?
3. Які аноди використовуються при хромуванні?
4. Які реакції відбуваються на катоді в електроліті хромування? Яким є вихід за струмом основної реакції?
5. Які реакції відбуваються на аноді в електроліті хромування?
6. Яка хімічна сполука утворюється на поверхні анодів при правильній роботі?
7. Яка хімічна сполука утворюється на поверхні анодів при неправильній роботі? У чому полягає її шкідливий вплив?
8. Як візуально визначити, чи правильно працюють аноди у ванні хромування?
9. Яким чином активують поверхню сталевих деталей перед хромуванням?
10. Чим відрізняється підготовка поверхні мідних деталей перед хромуванням від підготовки поверхні сталевих деталей?
11. З якою метою перед хромуванням застосовують гаряче промивання?
12. Який склад має стандартний електроліт хромування?
13. У якому вигляді вводять сполуки хрому в електроліти хромування? Що при цьому утворюється?
14. Який додатковий компонент повинен бути присутнім в стандартному електроліті хромування? З якою метою він додається?
15. Яка роль сполук Cr(III) в стандартному електроліті хромування?
16. Чому в стандартному електроліті хромування може відбуватись накопичення сполук Cr(III)?
17. Як запобігти накопиченню сполук Cr(III) в стандартному електроліті хромування?

18. Як позбавитись від надлишку сполук Cr(III) в стандартному електроліті хромування?
19. Назвіть шкідливі домішки в електроліті хромування. Як від них можна позбавитись?
20. Дайте оцінку розсіювальній здатності стандартного електроліту хромування у порівнянні з іншими процесами одержання гальванічних покриттів? Яким чином можна покращити цей показник?
21. Які заходи здатні покращити покривну здатність стандартного електроліту хромування?
22. До яких наслідків може призвести недостатня робоча площа поверхні анодів?
23. В якому режимі зі стандартного електроліту хромування отримують блискучі покриття (температура, густина струму)?
24. В якому режимі зі стандартного електроліту хромування отримують покриття молочним хромом (температура, густина струму)?
25. Як може вплинути на процес хромування в стандартному електроліті мала міжелектродна відстань?
26. Які переваги має тетрахроматний електроліт хромування у порівнянні зі стандартним електролітом?
27. Які недоліки має тетрахроматний електроліт хромування у порівнянні зі стандартним електролітом?
28. Як видалити неякісні хромові покриття?
29. Яку кислоту (сульфатну або хлоридну) доцільніше використовувати для травлення сталевих деталей перед хромуванням і чому?
30. Як зменшити винос електроліту хромування поверхнею деталей?

2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Завдання на проведення експерименту

Завдання на проведення експерименту визначає викладач. Протягом лабораторної роботи необхідно осадити покриття в трьох режимах:

- 1) зі стандартного електроліту в *режимі 1* (блискучий хром);
- 2) зі стандартного електроліту в *режимі 2* (молочний хром);
- 3) з тетрахроматного електроліту.

Нанесення покриття в одному з режимів необхідно здійснити тричі при різних значеннях катодної густини струму j_k , щоб оцінити залежність виходу за струмом від j_k . В інших режимах достатньо осадити покриття на одну деталь.

Варіанти завдань наведені в таблиці 1.

2.2 Методика проведення експерименту

- 1) Розрахувати площу поверхні зразків, на які необхідно нанести хромові покриття.
- 2) Для кожного зразка розрахувати силу струму на ванні згідно з формулою:

$$I = j_k \cdot S,$$

де I – сила струму, А;

j_k – катодна густина струму, А·дм⁻²;

S – площа поверхні, дм².

- 3) Зібрати електричну схему для нанесення покриття, представити її викладачеві або інженеру для перевірки.
- 4) Підготувати сталеві зразки у відповідності з обраною технологією (зачистити, знежирити, протравити, ретельно промити й висушити).

- 5) Зважити зразки на аналітичних вагах.
- 6) Коротко замкнути схему й за допомогою реостату встановити необхідну силу струму.
- 7) Провести активацію поверхні деталі, швидко та якісно її промити.
- 8) Зразок підключити в електричну схему як катод та занурити в електроліт для нанесення хромового покриття протягом заданого проміжку часу. Контроль часу здійснювати за допомогою секундоміру.
- 9) По закінченні електролізу вийняти деталь з електроліту, відключити від схеми, ретельно промити й висушити.
- 10) Оцінити зовнішній вигляд покриття. У випадку отримання неякісного покриття визначити причину виникнення неполадок, зняти неякісне покриття і повторно осадити хромове покриття (згідно з пп.4–9).
- 11) Якісні зразки ретельно промити, висушити і зважити на аналітичних вагах.
- 12) Виконати пп.6-11 для інших зразків.
- 13) Для всіх зразків визначити середню товщину покриття δ (мкм) і швидкість осадження V_{oc} (мкм·хв⁻¹) згідно з формулами:

$$\delta = \frac{(m_1 - m_0)}{\rho \cdot S} \cdot 100,$$

де δ – товщина покриття, мкм;

m_1 – маса зразка після нанесення покриття, г;

m_0 – маса зразка до нанесення покриття, г;

ρ – щільність хрому, прийняти $\rho = 7,05 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$;

S – площа поверхні зразка, дм².

$$V_{oc} = \frac{\delta}{\tau},$$

де V_{oc} – швидкість осадження покриття, $\text{мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$;

δ – товщина покриття, мкм ;

τ – тривалість осадження покриття, хв .

- 14) Розрахувати катодний вихід за струмом хрому:

$$BC = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 60}{q \cdot I \cdot \tau} \cdot 100 \%,$$

де BC – катодний вихід за струмом хрому, %;

m_1 – маса зразка після нанесення покриття, г ;

m_0 – маса зразка до нанесення покриття, г ;

q – електрохімічний еквівалент хрому, $q = 0,3235 \text{ г} \cdot (\text{А} \cdot \text{год.})^{-1}$;

I – сила струму на ванні, А ;

τ – тривалість осадження покриття, хв .

- 15) Результати експериментів та розрахунків звести в таблицю 2.
- 16) Побудувати графік залежності виходу за струмом від катодної густини струму.
- 17) За результатами роботи зробити висновки.

2.3 Оформлення роботи

В оформлення роботи необхідно включити:

- 1) назву роботи;
- 2) мету роботи;
- 3) основні теоретичні положення;
- 4) завдання на проведення експерименту (в тому числі з таблиці 1);
- 5) методику проведення експерименту (з описом обраної технології підготовки поверхні і нанесення покриття);

- 6) розрахункові формули;
- 7) безпосередньо розрахунки та їх результати у вигляді таблиці 2 і графіку залежності виходу за струмом від катодної густини струму;
- 8) висновок (аналіз одержаних результатів).

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТЗВО-ХПІ-3.01-2018 «Текстові документи у сфері навчального процесу. Загальні вимоги до виконання».

Таблиця 1 – Варіанти завдань на проведення експерименту

№	Електроліт	Температура, °С	Катодна густина струму j_k , А·дм ⁻²	Тривалість нанесення покриття, хв.	Примітки
1	Стандартний	50–55	45		
	Стандартний	50–55	50		
	Стандартний	50–55	55		
2	Стандартний	68–72	15–20		
	Стандартний	68–72	25		
	Стандартний	68–72	30–35		
3	Тетрахроматний	кімн.	15		
	Тетрахроматний	кімн.	35		
	Тетрахроматний	кімн.	55		

Таблиця 2 – Результати експериментів і розрахунків

№	$S, \text{дм}^2$	$j_k, \text{А/дм}^2$	$I, \text{А}$	$m_0, \text{г}$	$m_1, \text{г}$	$\Delta m, \text{г}$	$\delta, \text{мкм}$	$V_{oc}, \text{мкм/хв.}$	$BC, \%$	Примітки*
1										
2										
3										

* В примітках зазначити зовнішній вигляд одержаних покриттів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва : Підручник / Г. Я. Якименко, В. М. Артеменко; за ред. Б. І. Байрачного. – Харків: НТУ «ХП», 2006. – 272 с.
2. Дасоян М. А., Технология электрохимических покрытий / М. А. Дасоян, И. Я. Пальмская, Е. В. Сахарова.– Ленинград: Машиностроение, 1989.– 391 с.
3. Гальванотехника: справ. изд. / Ажогин Ф. Ф., Беленький М. А., Галль И. Е. [и др.]; под ред. Ф. Ф. Ажогина. – Москва: Металлургия, 1987. – 736 с.
4. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. Москва: Металлургия, 1974. – 558 с.

ДОДАТОК А

Принципова електрична схема установки для осадження хромового покриття

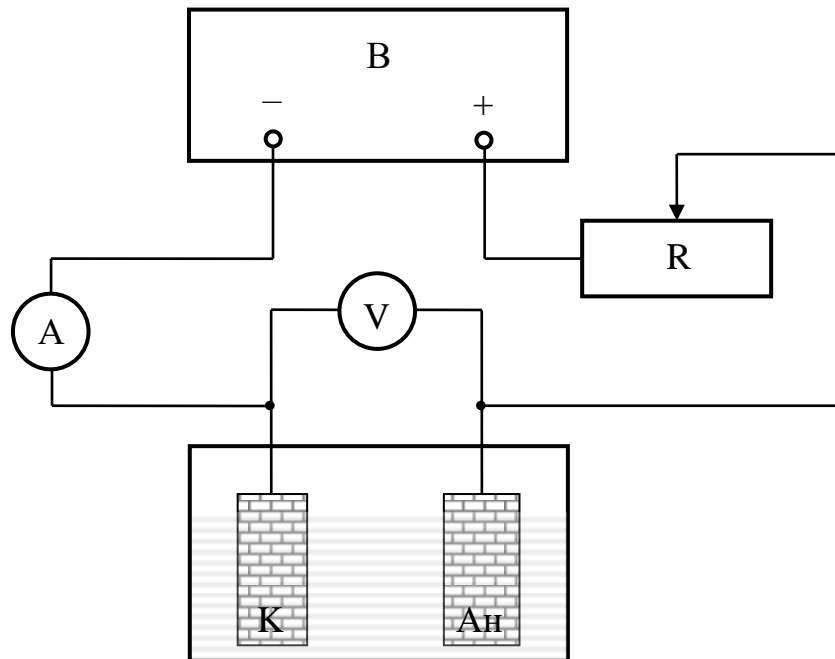


Рисунок А1 – Принципова електрична схема

Умовні позначення:

- В – випрямляч (джерело постійного струму);
- Р – реостат;
- А – амперметр;
- В – вольтметр;
- К – катод;
- Ан – анод.

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторної роботи «Хромування»
для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія
денної та заочної форм навчання

Укладачі ЛЕЩЕНКО Сергій Анатолійович
 АРТЕМЕНКО Валентина Мефодіївна
 ДЕРІБО Світлана Германівна

Відповідальний за випуск	проф. Тульский Г. Г.
Роботу до видання рекомендувала	проф. Самойленко Н. М.

В авторській редакції

План 2018 р., поз. 123

Підп. до друку 17.12.2019. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.

Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 1,5.

Наклад 50 прим. Зам. № _____. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Самостійне електронне видання